

⑤1

Int. Cl. 2:

C 09 B 01/4

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 2451097 A1

①1

Offenlegungsschrift 24 51 097

②1

Aktenzeichen:

P 24 51 097.2

②2

Anmeldetag:

28. 10. 74

④3

Offenlegungstag:

7. 5. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

30. 10. 73 Schweiz 15249-73

⑤4

Bezeichnung:

Disazopigmente, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

⑦1

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦4

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder:

Mory, Rudolf, Dr., Dornach; Hari, Stefan, Dr., Allschwil (Schweiz)

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
 Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer
 Dr. F. Zumstein jun.
 Patentanwälte
 8 München 2, Brühlstraße 4/III

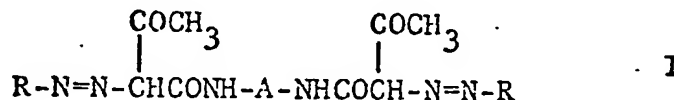
2451097

Case 3-9063+

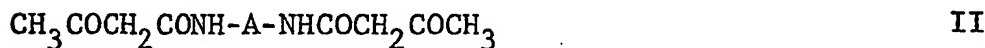
Deutschland

Disazopigmente, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

Es wurde gefunden, dass man zu neuen wertvollen Disazopigmenten der Formel



gelangt, worin A einen Phenylen- oder Naphthylenrest und R einen aromatischen Rest, enthaltend eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe, bedeuten, wenn man eine Diazo- oder Diazoamino-Verbindung eines Amins der Formel $\text{R}-\text{NH}_2$ mit einer Kupplungskomponente der Formel

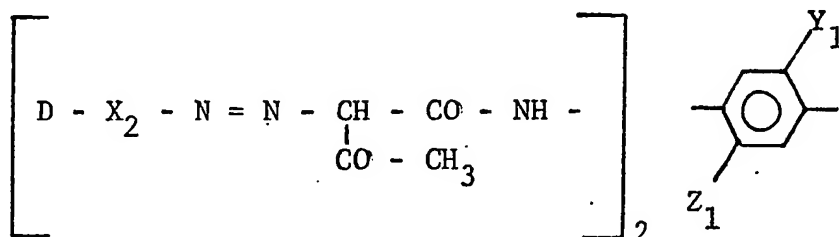


im Molverhältnis 2:1 kuppelt.

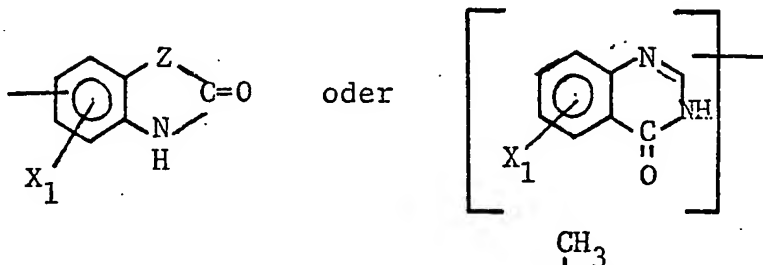
Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel I, worin A einen 1,4-Phenylen- oder 1,5-Naphthylenrest, wobei der Phenylenrest noch durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen enthaltend 1-4 C-Atome substituiert sein kann, und worin R einen aromatischen Rest bedeutet, der einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring

welcher die Gruppe -CONH- als Bestandteil des Ringes enthält, aufweist.

Von besonderem Interesse sind Disazopigmente der Formel



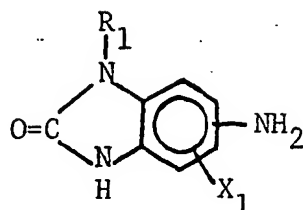
worin D ein Ringsystem der Formel



- Z eine Gruppe der Formel $-\text{NR}_1-$, $-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-$ oder $-\text{O}-$,
- R ein H-Atom, eine Alkylgruppe enthaltend 1 bis 4 C-Atome, eine Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen, enthaltend 1 bis 4 C-Atome, substituierte Phenylgruppe,
- X_1 ein H-Atom, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe, enthaltend 1 bis 4 C-Atome oder eine Phenoxygruppe,
- X_2 eine direkte Bindung, eine Phenyl- oder Benzoylamino-
gruppe,
- Y_1 und Z_1 , H oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen, enthaltend 1 bis 4 C-Atome, bedeuten.

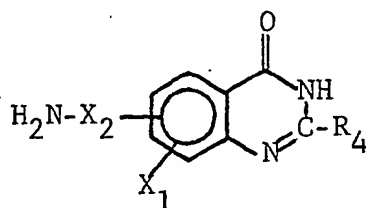
Besonders bevorzugt sind Pigmente der Formeln

und insbesondere solche der Formel

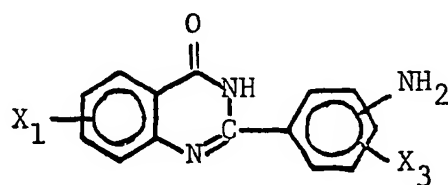


wobei in den angegebenen Formeln R_1 , X_1 , X_2 und Z die angegebene Bedeutung haben.

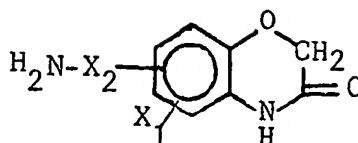
Ebenfalls von Interesse sind Chinazolone der Formel



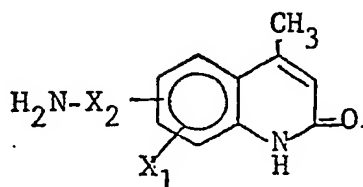
worin X_1 und X_2 die angegebene Bedeutung haben und R_4 ein H-Atom, eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe, enthaltend 1-4 Kohlenstoffatome oder eine Phenylgruppe bedeutet, oder solche der Formel



worin X_1 und X_3 Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen, enthaltend 1-4 Kohlenstoffatome oder eine Phenoxygruppe bedeuten, sowie Phenmorpholone der Formel



worin X_1 und X_2 die angegebene Bedeutung haben, ferner Aminchinolone der Formel



worin X_1 und X_2 die angegebene Bedeutung haben.

Als Beispiele seien genannt:

- 5-Amino-benzimidazolone
- 5-Amino-1-methyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-n-butyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-phenyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-p-chlorphenyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-p-methylphenyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-p-methoxyphenyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-p-acetylamino-phenyl-benzimidazolone
- 5-Amino-6-chlor-benzimidazolone
- 5-Amino-1-aethyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-n-propyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-isopropyl-benzimidazolone
- 5-Amino-1-cyclohexyl-benzimidazolone

5-Amino-6-brom-benzimidazolon
5-Amino-6-methyl-benzimidazolon
5-Amino-6-methoxy-benzimidazolon
5-Amino-6-aethoxy-benzimidazolon
6-Amino-benzoxazolon
5-Amino-benzoxazolon
6-Amino-5-chlor-benzoxazolon
6-Amino-5-methyl-benzoxazolon

6-Amino-chinazolon-4
6-Amino-2-methyl-chinazolon-4
6-Amino-2-methoxy-chinazolon-4
6-Amino-7-chlor-2-methyl-chinazolon-4
6-Amino-2-phenyl-chinazolon-4
6-Amino-2(4'-methoxyphenyl)-chinazolon-4
6-Amino-2(4'-methylphenyl)-chinazolon-4
7-Amino-chinazolon-4
2-(4'-Aminophenyl)-chinazolon-4
2-(3'-Aminophenyl)-chinazolon-4
2-(4'-Amino-3'methoxyphenyl)-chinazolon-4
2-(4'-Amino-3'-chlorphenyl)-chinazolon-4
2-(3'-Amino-4'-methylphenyl)-chinazolon-4
2-(3'-Amino-4'-chlorphenyl)-chinazolon-4
6-Amino-2,4-dihydroxychinazolin
7-Amino-2,4-dihydroxychinazolin
7-Amino-phenmorpholon-3
6-Amino-phenmorpholon-3
6-Amino-8-chlor-phenmorpholon-3
7-Amino-6-chlor-phenmorpholon-3
7-Amino-6-nitro-phenmorpholon-3
7-Amino-6-methyl-phenmorpholon-3
7-Amino-6-methoxy-phenmorpholon-3
6-Amino-4-methyl-chinolon-2

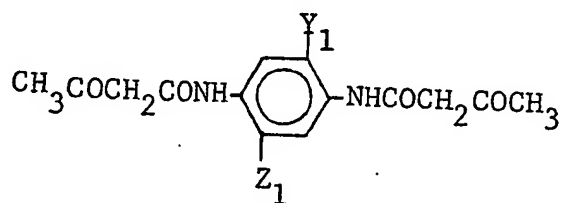
7-Amino-4,6-dimethyl-chinolon-2
 6-Amino-7-chlor-4-methyl-chinolon-2
 7-Amino-4-methyl-6-methoxy-chinolon-2
 7-Amino-6-chlor-4-methyl-chinolon-2
 7-Amino-4-methyl-chinolon-2
 7-Amino-4,8-dimethyl-chinolon-2
 7-Amino-6-phenoxy-4-methyl-chinolon-2

 6-Amino-5,8-diaethoxy-4-methyl-chinolon-2
 6-Amino-7,8-benzo-4-methyl-chinolon-2
 6-Amino-2,3-dihydroxychinoxalin, sowie
 5-(4'-Amino-benzoylamino)-benzimidazolon
 5-(3'-Amino-benzoylamino)-benzimidazolon
 5-(3'-Amino-4'-chlor-benzoylamino)-benzimidazolon
 5-(3'-Amino-4'-methyl-benzoylamino)-benzimidazolon

Die erwähnten Diazokomponenten stellen bekannte Verbindungen dar.

Die Diazotierung erfolgt nach bekannten Methoden.

Besonders bevorzugt sind Kupplungskomponenten der Formel



worin Y_1 und Z_1 die angegebene Bedeutung haben.

Man erhält die Kupplungskomponente auf einfache Weise durch Einwirkung von Diketen oder Acetessigester auf die entsprechenden Diamine, wie z.B.:

1,4-Phenylendiamin
2-Chlor-1,4-phenylendiamin
2-Methyl-1,4-phenylendiamin
2-Methoxy-1,4-phenylendiamin
2-Aethoxy-1,4-phenylendiamin
2-Propoxy-1,4-phenylendiamin
2-Isopropoxy-1,4-phenylendiamin
2-Butoxy-1,4-phenylendiamin

2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin
2,5-Dibrom-1,4-phenylendiamin
2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin
2,5-Dimethoxy-1,4-phenylendiamin
2,5-Diäthoxy-1,4-phenylendiamin
2-Methoxy-5-äthoxy-1,4-phenylendiamin
2-Methoxy-5-propoxy-1,4-phenylendiamin
2,5-Dipropoxy-1,4-phenylendiamin
2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylendiamin
2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylendiamin
2-Chlor-5-äthoxy-1,4-phenylendiamin
2-Methyl-5-methoxy-1,4-phenylendiamin
2-Methyl-5-äthoxy-1,4-phenylendiamin
2,6-Dichlor-1,4-phenylendiamin
2,3,6-Trichlor-1,4-phenylendiamin
2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-phenylendiamin
2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin

1,3-Phenylendiamin
4-Chlor-1,3-phenylendiamin
4-Methyl-1,3-phenylendiamin
4-Methoxy-1,3-phenylendiamin
2,5-Dichlor-1,3-phenylendiamin
4,6-Dichlor-1,3-phenylendiamin
4,6-Dimethyl-1,3-phenylendiamin
1,5-Naphthylendiamin

Die Kupplung findet vorzugsweise in schwach saurem Medium statt, zweckmässig in Gegenwart gebräuchlicher, die Kupplung fördernder Mittel. Als solche seien insbesondere Dispergiermittel genannt, beispielsweise Aralkylsulfonate, wie Dodecylbenzolsulfonat, oder 1,1'-Dinaphthylmethan-2,2'-disulfonsäure oder Polykondensationsprodukte von Alkylenoxyden. Die Dispersion der Kupplungskomponente kann auch vorteilhaft Schutzkolloide, beispielsweise Methylcellulose oder kleinere Mengen inerter, in Wasser schwer löslicher oder unlöslicher organischer Lösungsmittel enthalten, beispielsweise gegebenenfalls halogenierte oder nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Nitrobenzol, sowie aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen, ferner mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Aceton, Methyläthylketon, Methanol, Aethanol oder Isopropanol oder vorzugsweise Dimethylformamid.

Man kann die Kupplung auch vorteilhaft in der Weise durchführen, dass man eine saure Lösung des Diazoniumsalzes mit einer alkalischen Lösung der Kupplungskomponente in

einer Mischdüse kontinuierlich vereinigt, wobei eine sofortige Kupplung der Komponenten erfolgt. Es ist darauf zu achten, dass Diazokomponente und Kupplungskomponente in äquimolekularen Mengen in der Mischdüse vorhanden sind, wobei es sich als vorteilhaft erweist, einen geringen Ueberschuss der Diazokomponente zu verwenden. Dies wird am einfachsten durch Kontrolle des p_H -Wertes der Flüssigkeit in der Mischdüse bewirkt. Auch ist in der Mischdüse für eine starke Durchwirbelung der beiden Lösungen zu sorgen. Die entstandene Farbstoffdispersion wird der Mischdüse laufend entzogen und der Farbstoff durch Filtration abgetrennt.

Dank ihrer Unlöslichkeit können die erhaltenen Pigmente aus den Reaktionsgemischen durch Abfiltrieren isoliert werden. Es erweist sich als vorteilhaft, die erhaltenen Pigmente mit einem, vorzugsweise über 100°C siedenden, organischen Lösungsmittel nachzubehandeln. Als besonders geeignete erweisen sich, durch Halogenatome, Alkyl- oder Nitrogruppen substituierte Benzole, wie Xylol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol sowie Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin oder Chinolin, ferner Ketone, wie Cyclohexanon, Aether, wie Äthylenglykolmonomethyl- oder monoäthyläther, Amide, wie Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon, sowie Sulfoxon.

Die Nachbehandlung erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen des Pigmentes im Lösungsmittel auf 100 bis 150°C, wobei in vielen Fällen eine Kornvergrößerung eintritt, was sich günstig auf die Licht- und Migrationsechtheit der erhaltenen Pigmente auswirkt.

Man kann die Kupplung auch in der Weise durchführen, dass man eine Diazoaminoverbindung des Amins $R-NH_2$ mit dem Diacetoacetylarylendiamin in einem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls in einem wässrig-organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Gegenwart einer Säure, erhitzt.

Die verfahrensgemäss zu verwendenden Diazoaminoverbindungen werden erhalten nach bekannten Verfahren durch Kupplung des Diazoniumsalzes mit einem primären oder vorzugsweise mit einem sekundären Amin. Für diesen Zweck eignen sich die verschiedensten Amine, beispielsweise aliphatische Amine, wie Methylamin, Aethylamin, Aethanolamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin und insbesondere Dimethylamin, Diäthylamin, Diäthanolamin, Methyläthanolamin, Dipropylamin oder Dibutylamin, Aminoessigsäure, Methylaminoessigsäure, Butylaminoessigsäure, Aminoäthansulfonsäure, Methylaminoäthansulfosäure, Guanyläthansulfosäure, β -Aminoäthylschwefelsäure, aliphatische Amine wie Cyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, aromatische Amine, wie 4-Aminobenzoessäure, Sulfanilsäure, 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure, (4-Sulfophenyl)-guanidin, 4-N-Methylaminobenzosäure, 4-Aethylaminobenzoessäure, 1-Aminonaphthalinsulfosäure, 1-Aminonaphthalin-2,4-disulfonsäure, heterocyclische Amine wie Piperidin, Morpholin, Pyrrolidin, Dihydroindol und schliesslich auch Natriumcyanamid oder Dicyandiamid.

In der Regel sind die erhaltenen Diazoaminoverbindungen in kaltem Wasser schwer löslich und können, gegebenenfalls nach Aussalzen in kristallisierter Form aus dem Reaktionsmedium abgetrennt werden. In vielen Fällen können die feuchten Presskuchen für die weitere Umsetzung verwendet werden. In einzelnen Fällen kann es sich als zweckmässig erweisen, die Diazoamide vorgängig der Umsetzung durch Vakuumtrocknung zu entwässern oder nach Aufschlammung des feuchten Presskuchens in einem Lösungsmittel das Wasser durch azeotrope Destillation zu entfernen.

Die Kupplung der Diazoaminoverbindung mit dem Naphthol erfolgt in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Pyridin, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder monoäthyläther, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Ameisensäure oder Essigsäure. Bei Verwendung von Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, ist es nicht nötig, die Diazoaminoverbindung in wasserfreier Form zu verwenden. Es können beispielsweise die wasserfeuchten Nutschkuchen verwendet werden. Die der Kupplung vorausgehende Spaltung der Diazoaminoverbindung erfolgt in saurem Medium. Verwendet man neutrale Lösungsmittel, so ist die Zugabe einer Säure, beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure oder Propionsäure erforderlich.

Die Kupplung wird zweckmässig in der Wärme, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80 bis 180°C durchgeführt und verläuft im allgemeinen sehr rasch und vollständig.

Schliesslich kann die Kupplung auch so vollzogen werden, dass man das Amin mit der Kupplungskomponente im Molverhältnis 2:1 in einem organischen Lösungsmittel suspendiert und mit einem diazotierenden Mittel, insbesondere einem Ester der Salpetersäure, wie Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amyl- oder Oktylnitrit behandelt.

Die neuen Farbstoffe stellen wertvolle Pigmente dar, welche in feinverteilter Form zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden können, z.B. Celluloseäthern und -estern, Superpolyamiden bzw. Superpolyurethanen, oder Polyestern, Acetylcellulose, Nitrocellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, wie Polymerisationsharzen oder Kondensationsharzen, z.B. Aminoplasten, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen, Alkydharzen, Phenoplasten, Polycarbonaten, Polyolefinen, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharzen, einzeln oder in Mischungen.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hoch-molekularen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen, oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die neuen Pigmente als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden.

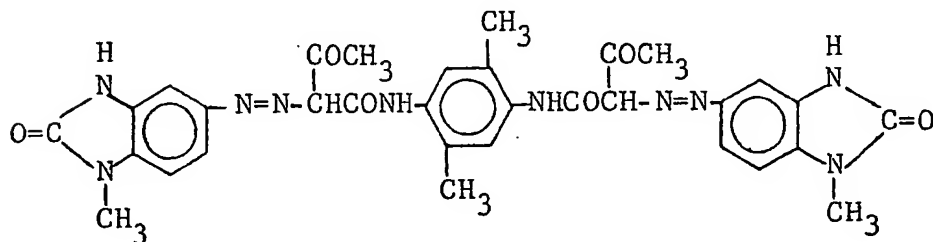
Die Präparate können beispielsweise neben dem Reinpigment noch Naturharze, beispielsweise Abietinsäure oder deren Ester, Aethylcellulose, Celluloseacetobutyrat, Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, Fettamine, beispielsweise Stearylamin oder Rosinamin, Vinylchlorid-Vinylacetat-Kopolymerisate, Polyacrylnitril oder Polyterpenharze oder wasserlösliche Farbstoffe, beispielsweise Farbstoffsulfonsäuren oder deren Erdalkalisalze enthalten.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich durch Preisgünstigkeit, eine gute Licht-, Migrations- und Wetterechtheit aus. Gegenüber bekannten Disazopigmenten, die durch Kupplung isomerer Dichloraniline mit Bis-acetoacetyl-arylendiaminen erhalten werden, zeichnen sie sich durch ihre vorzügliche Wetterechtheit aus.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

B e i s p i e l 1

1,63 Teile 1-Methyl-5-amino-benzimidazolon werden in 75 Vol.-Teilen Eiswasser mit 2,5 Vol.-Teilen konz. Salzsäure und 5 Vol.-Teilen 2n-Natriumnitritlösung diazotiert. 1,52 Teile 1,4-Dimethyl-2,5-diacetoacetyl-amino-benzol werden in 100 Vol.-Teilen Dimethylformamid vorgelegt. Dem Gemisch werden noch 3,3 Teile wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Dann wird bei Raumtemperatur die Diazolösung in 1/2 Stunde zugetropft. Man rührt noch einige Stunden, filtriert dann das gebildete Pigment ab, wäscht es mit Wasser und Methylalkohol und trocknet es. Man erhält 2,5 Teile eines hartkörnigen, orangen Pulvers. Durch kurzes Erhitzen in 100 Vol.-Teilen N-Methylpyrrolidon wird das Pigment in eine kristallisierte, weiche und koloristisch brauchbare Form gebracht. Das Pigment färbt Polyvinylchlorid in reinem und farbstarkem Gelbton von sehr guter Migrations- und guter Lichtechtheit. Das Pigment entspricht der Formel



In nachstehender Tabelle sind weitere Farbstoffe beschrieben, die durch Kuppeln des in Kolonne I aufgeführten Amins mit den Bisacetessigaryliden der Diamine der Kolonne II erhalten werden. Kolonne III gibt den Farbton der mit 0,2% dieser Pigmente gefärbten PVC-Folie an.

Nr.	I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
2	4-Methyl-6-chlor-7-aminochinolon-(2)	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylendiamin	gelb
3	4-Methyl-6-amino-7-chlorchinolon-(2)	"	orange
4	2-(4'-Aminophenyl)-chinazolon-(4)	"	gelb
5	4,6-Dimethyl-7-aminochinolon-(2)	"	gelb
6	5-Amino-6-methoxybenzimidazolon	"	orange
7	5-Amino-benzimidazolon	"	gelb
8	6-Amino-chinazolon-(4)	"	gelb
9	1-Methyl-5-amino-benzimidazolon	"	gelb
10	"	2-Methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
11	"	2,5-Dichlor-1,4-phenylen-diamin	gelb
12	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylendiamin	gelb
13	"	2-Chlor-1,4-phenylen-diamin	gelb
14	6-Methoxy-7-amino-phenmorpholon-(3)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylendiamin	rotgelb
15	6-Methyl-7-amino-phenmorpholon-(3)	"	gelb
16	7-Amino-phenmorpholon-(3)	"	gelb
17	6-Methoxy-7-amino-phenmorpholon-(3)	2,5-Dichlor-1,4-phenylen-diamin	rotgelb
18	6-Chlor-7-amino-phenmorpholon-(3)	"	grüngelb
19	6-Methyl-7-amino-phenmorpholon-(3)	"	gelb
20	7-Amino-phenmorpholon-(3)	"	gelb

Nr.	I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
21	6-Methoxy-7-amino-phenmorpholon-(3)	2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	orange
22	6-Chlor-7-amino-phenmorpholon-(3)	"	orange
23	6-Methyl-7-amino-phenmorpholon-(3)	"	orange
24	7-Amino-phenmorpholon-(3)	"	gelb
25	4-Methyl-7-amino-chinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
26	"	2-Methoxy-1,4-phenylendiamin	gelb
27	"	2-Chlor-1,4-phenylendiamin	gelb
28	"	1,5-Diaminonaphthalin	orange
29	"	2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	orange
30	"	2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
31	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
32	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
33	"	2-methyl-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orange
34	"	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylendiamin	rotorange
35	4,6-Dimethyl-7-amino-chinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	gelb
36	"	2-Methyl-5-Chlor-1,4-phenylendi-amin	gelb
37	4,8-Dimethyl-7-amino-chinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	gelb
38	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
39	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orange-gelb
40	4-Methyl-6-methoxy-7-aminochinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	gelb
41	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
42	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb

I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
4-Methyl-6-phenoxy-7-aminochinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
"	2-Methoxy-1,4-phenylendiamin	gelb
"	2-Chlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
"	1,5-Diaminonaphthalin	gelb
"	2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	gelb
"	2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
"	2-Methyl-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orange
"	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylendiamin	orange
"	2,5-Diaethoxy-1,4-phenylen-diamin	braunorange
4-Methyl-6-chlor-7-aminochinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	gelb
"	2-Methoxy-1,4-phenylendiamin	gelb
"	2-Chlor-1,4-phenylendiamin	gelb
"	2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
4-Methyl-8-chlor-7-aminochinolon-(2)	1,4-Phenylendiamin	gelb
"	2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	orange
"	2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	orange
"	2,5-Diaethoxy-1,4-phenylendiamin	rotorange
5-Amino-benzimidazoln	1,4-Phenylendiamin	gelb
"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
5-Amino-6-methyl-benzimidazoln	1,4-Phenylendiamin	orange
"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelborange

Nr.	I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
68	5-Amino-6-methyl-benzimidazolon	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orange
69	5-Amino-6-methoxy-benzimidazolon	1,4-Phenylendiamin	orangerot
70	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	rotorange
71	5-Amino-6-aethoxy-benzimidazolon	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	rotorange
72	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	rotorange
73	5-Amino-6-chlor-benzimidazolon	1,4-Phenylendiamin	gelb
74	"	2-Methoxy-1,4-phenylendiamin	gelb
75	"	2-Chlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
76	"	2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	gelborange
77	"	2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin	gelb
78	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
79	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orangegelb
80	1-Methyl-5-amino-benzimidazolon	1,4-Phenylendiamin	gelb
81	1-Aethyl-5-amino-benzimidazolon	"	grüngelb
82	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
83	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
84	1-Isopropyl-5-amino-benzimidazolon	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
85	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
86	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orangegelb
87	1-n-Butyl-5-amino-benzimidazolon	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
88	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
89	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orangegelb

Nr.	I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
90	1-Cyclohexyl-5-amino-benzimidazolone	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
91	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
92	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
93	1-Phenyl-5-amino-benzimidazolone	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
94	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
95	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
96	1-(3'-Chlorphenyl)-5-aminobenzimidazolone	1,4-Phenylendiamin	gelb
97	"	2-Methoxy-1,4-phenylendiamin	gelb
98	"	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen-diamin	orange
99	"	2,5-Dichlor-1,4-phenylendiamin	grüngelb
100	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
101	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
102	1-(4'-Methylphenyl)-5-aminobenzimidazolone	1,4-Phenylendiamin	grüngelb
103	"	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
104	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
105	6-Aminochinazolin-dion-(2,4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
106	7-Aminochinazolin-dion-(2,4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
107	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orange gelb
108	6-Aminochinazolone-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
109	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
110	7-Aminochinazolone-(4)	1,4-phenylendiamin	grüngelb

Nr.	I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
111	7-Aminochinazolon-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
112	5-Amino-6-chlor-chinazolon-(4)	"	grüngelb
113	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	orange
114	2-(3'-Aminophenyl)-chinazolon-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
115	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
116	2-(4'-Aminophenyl)-chinazolon-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	gelb
117	2-(3'-Chlor-4'-amino-phenyl)-chinazolon-(4)	"	grüngelb
118	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
119	2-(3'-Amino-4'-methyl-phenyl)-chinazolon-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
120	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
121	2-(3'-Amino-4'-methoxyphenyl)-chinazolon-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
122	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
123	6-(3'-Amino-4'-methoxybenzoylamino)-chinazolon-(4)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen-diamin	grüngelb
124	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
125	7-Aminophenmorpholon-(3)	1,4-Phenylendiamin	gelb
126	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen-diamin	gelb
127	6-Methyl-7-aminophenmorpholon-(3)	"	orange
128	"	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylendiamin	rotorange
129	6-Methoxy-7-aminophenmorpholon-(3)	1,4-Phenylendiamin	orange

	I Diazokomponente	II Bis-acetoacetylverb. von	III
30	6-Methoxy-7-aminophen- morpholon- (3)	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen- diamin	rotorange
31	6-Nitro-7-aminophen- morpholon- (3)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen- diamin	rotorange
32	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen- diamin	rot
33	6-Aminophenmorpholon- (3)	"	grüngelb
34	6-Amino-8-chlorphen- morpholon- (3)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen- diamin	gelb
35	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen- diamin	gelb
36	6-Aminochinoxalin- dion- (2,3)	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen- diamin	gelb
37	4-Aminonaphthostyryl	"	rot
38	"	2-Chlor-5-methoxy-1,4-phenylen- diamin	rot
39	3-Amino-naphtalimid	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen- diamin	gelb

Beispiel 140

0,6 g des nach Beispiel 1 hergestellten Pigments werden mit 67 g Polyvinylchlorid, 33 g Dioctylphthalat, 2 g Dibutylzinndilaurat und 2 g Titandioxyd zusammengemischt und auf einem Walzenstuhl während 15 Minuten bei 160°C zu einer dünnen Folie verarbeitet. Die so erzeugte gelbe Färbung ist farbstark, migrations- und lichtecht.

Beispiel 141

1,00 g des nach Beispiel 1 hergestellten Pigments wird mit 4,00 g Druckfirnis der Zusammensetzung

29,4 % Leinöl-Standöl (300 Poise),
67,2 % Leinöl-Standöl (20 Poise),
2,1 % Kobaltoctoat (8 % Co) und
1,3 % Bleioctoat (24 % PB)

auf einer Engelsmann-Anreibmaschine fein angerieben und hierauf mit Hilfe eines Klischees im Buchdruckverfahren mit 1 g/m² auf Kunstdruckpapier gedruckt. Man erhält einen starken, reinen orangestichigen Gelbton mit guter Transparenz und gutem Glanz. Im Drei- oder Vierfarbendruck lassen sich durch Uebereinanderdrucken auf Blau sehr brillante Grüntöne erzeugen.

Das Pigment eignetsich auch für andere Druckverfahren, wie Tiefdruck, Offsetdruck, Flexodruck und ergibt hier ebenfalls sehr gute Resultate.

Beispiel 142

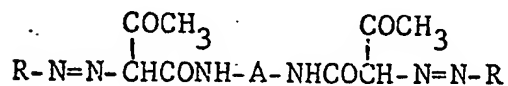
15 g einer 35 % Butanol enthaltenden Kollodiumwolle, 15 g eines mit Ricinusöl modifizierten Phthalatharzes, 15 g einer 70%-igen butanolischen Lösung eines Harnstofflackharzes, 20 g Butylacetat, 10 g Glykolmonoäthyläther, 20 g Toluol und 5 g Alkohol werden zu einem Lack verarbeitet. Dieser wird anschliessend mit 2 g des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 und 2 g des Titandioxyd (Rutil) pigmentiert und gemahlen. Nach dem Spritzen auf Karton und Trocknen des Lackes erhält man einen gelben Ueberzug von sehr guter Licht-, Ueberlackier- und Wetterechtheit.

Beispiel 143

Zu 100 g eines Einbrennlackes, der aus 58,5 g einer 60%-igen Lösung eines Kokosalkydhharzes in Xylol, 23 g einer 65%-igen Lösung eines Melaminlackharzes in Butanol, 17 g Xylol und 1,5 g Butanol besteht, gibt man 1 g des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 und 5 g Titandioxyd. Man mahlt das Gemisch 48 Stunden in einer Kugelmühle und spritzt den so pigmentierten Lack auf eine gereinigte Metalloberfläche. Nach dem Einbrennen bei 120° erhält man eine rotstichig-gelbe Färbung von guter Licht-, Ueberlackier- und Wetterechtheit.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Disazopigmente der Formel

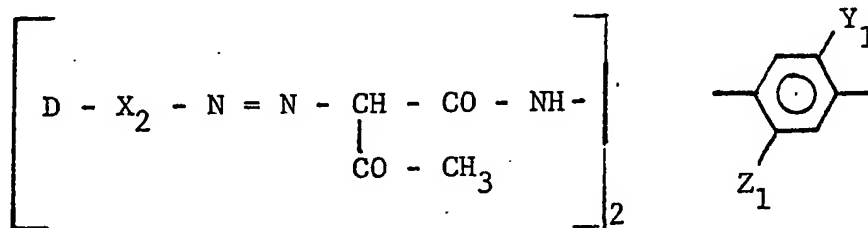


worin A einen Phenylen- oder Naphtylenrest und R einen aromatischen Rest, enthaltend eine cyclisch-gebundene -CONH-Gruppe bedeutet.

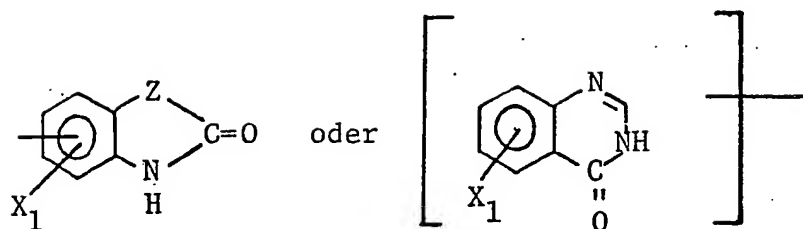
2. Disazopigmente gemäss Anspruch 1, worin A einen 1,4-Phenylen- oder 1,5-Naphtylenrest bedeutet.

3. Disazopigmente gemäss den Ansprüchen 1 und 2, worin R einen aromatischen Rest bedeutet, der einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring enthält, welcher die Gruppe -CONH- als Bestandteil des Ringes enthält.

4. Disazopigmente gemäss Anspruch 1 der Formel

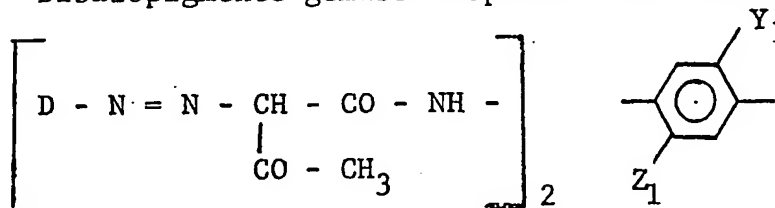


worin D ein Ringsystem der Formel



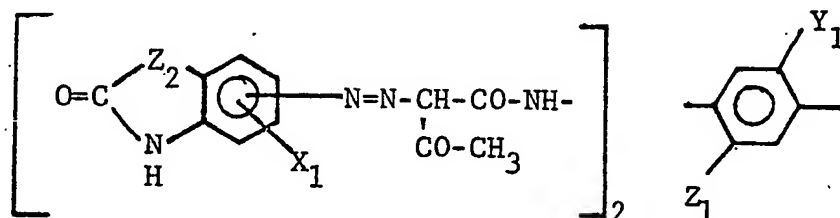
- Z eine Gruppe der Formel $-\text{NR}_1-$, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$,
- R_1 ein H-Atom, eine Alkylgruppe enthaltend 1 bis 4 C-Atome, eine Cycloalkylgruppe enthaltend 5-6 C-Atome oder eine gegebenenfalls durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen, enthaltend 1 bis 4 C-Atome, substituierte Phenylgruppe,
- X_1 ein H-Atom, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe, enthaltend 1 bis 4 C-Atome, oder eine Phenoxygruppe,
- X_2 eine direkte Bindung, eine Phenylen- oder Benzoylamino-
gruppe,
- Y_1 und Z_1 ein H- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe, enthaltend 1 bis 4 C-Atome, bedeutet.

5. Disazopigmente gemäss Anspruch 4 der Formel



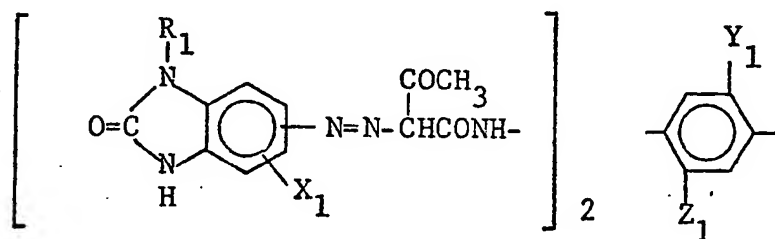
worin D, Y₁ und Z₁ die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

6. Disazopigmente gemäss Anspruch 4 der Formel



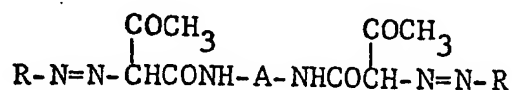
worin X₁, Z₁ und Y₁ die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben und Z₂ eine Gruppe der Formel -NR₁-,
 $\begin{array}{c} \text{-C=CH-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ oder -O-CH₂- bedeutet.

7. Disazopigmente gemäss den Ansprüchen 1-6 der Formel

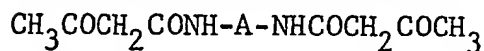


worin R₁, X₁, Y₁ und Z₁ die im Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der Formel



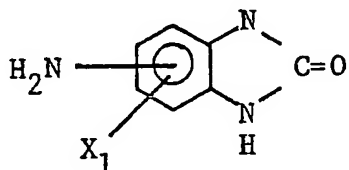
worin A einen Phenylen- oder Naphtylenrest und R einen aromatischen Rest, enthaltend eine cyclisch-gebundene -CONH-Gruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diazo- oder Diazoaminoverbindung eines Amins der Formel $R-NH_2$ mit einer Kupplungskomponente der Formel



im Molverhältnis 2:1 kuppelt.

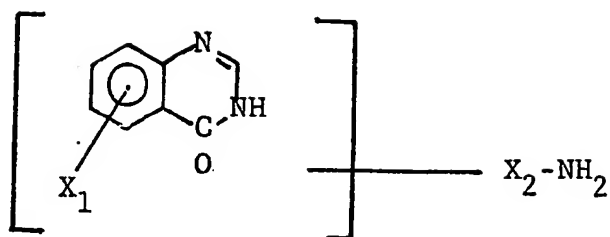
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Diazokomponente der Formel $R-NH_2$ ausgeht, worin R einen aromatischen Rest bedeutet, der einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring enthält, welcher die Gruppe -CONH- als Bestandteil des Ringes enthält.

10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Diazokomponente der Formel



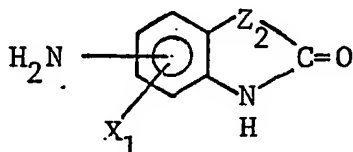
ausgeht, worin X_1 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe, enthaltend 1 bis 4 C-Atome oder eine Phenoxygruppe und Z eine ein- oder zweigliedrige Brücke bedeuten.

11. Verfahren gemäss den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Diazokomponente der Formel



ausgeht, worin X_1 eine direkte Bindung, eine Phenylen- oder Benzoylaminogruppe bedeutet.

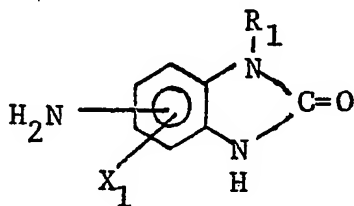
12. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Diazokomponente der Formel



ausgeht, worin X_1 die in Anspruch 10 angegebene Bedeutung hat und Z_2 eine Gruppe der Formel $-NR_1-$, $-C=CH-$ oder $-O-CH_2-$ CH_3

und R_1 ein H-Atom, eine Alkylgruppe enthaltend 1 bis 4 C-Atome, eine Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen, enthaltend 1 bis 4 C-Atome, substituierte Phenylgruppe bedeuten.

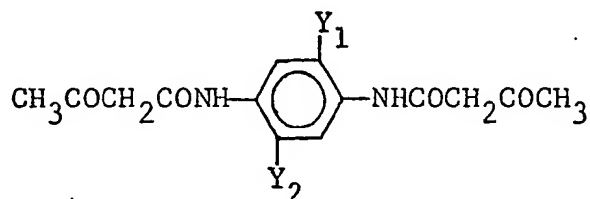
13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Diazokomponente der Formel



ausgeht, worin X_1 die in Anspruch 10, R_1 die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung besitzt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Kupplungskomponente der angegebenen Formel ausgeht, worin A einen 1,4-Phenylen- oder 1,5-Naphtylenrest bedeutet.

15. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin Y_1 und Y_2 H- oder Halogenatom, Alkyl- oder Alkoxygruppe enthaltend 1-4 C-Atome bedeuten.

16. Verfahren zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material, gekennzeichnet durch die Verwendung der Farbstoffe gemäss Anspruch 1.

17. Hochmolekulares organisches Material enthaltend als Pigmente die Farbstoffe gemäss Anspruch 1.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: hole - punched over text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.